



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 61 630 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 C 13/00**  
A 61 K 6/02

②① Aktenzeichen: 100 61 630.5  
②② Anmeldetag: 11. 12. 2000  
④③ Offenlegungstag: 27. 6. 2002

**DE 100 61 630 A 1**

⑦① Anmelder:  
Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, 79713  
Bad Säckingen, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

⑦② Erfinder:  
Hornberger, Helga, Dr., 90425 Nürnberg, DE; Thiel,  
Norbert, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE; Vollmann,  
Markus, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 42 07 180 A1  
DE 40 20 893 A1  
EP 02 41 384 B1  
EP 08 24 897 A2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst aus einem cer-stabilisierten Zirkonoxid

⑤⑦ Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst, das aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bezogen auf den Anteil an  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0-40 Vol.-% bezogen auf das Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abgestimmten Verblendkeramik.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Cer-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind.

**DE 100 61 630 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen vollkeramischen Zahnersatz mit einem Gerüst aus einem cer-stabilisierten Zirkonoxid, einem Gerüstmaterial, das aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) aufgebaut ist, einem Verfahren zur Herstellung eines Gerüsts in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz, sowie der Verwendung von cer-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  zur Herstellung von Gerüstmaterialien.

[0002] Vollkeramische Massen sind heutzutage indiziert für Frontzähne, Inlays, Onlays und Veneers und max. 3-gliedrige Seitenzahnbrücken. Größere Arbeiten sind bisher nur mit dichtgesintertem Zirkonoxid möglich. Die Nachteile hier liegen in dem opaken Erscheinungsbild und der schweren Bearbeitbarkeit dichtgesintert (teilweise yttriumstabilisierter) Zirkonoxid.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mehrgliedrige Seitenzahnbrücken mit möglichst hoher Zuverlässigkeit (d. h. hoher Bruchfestigkeit  $K_{Ic}$  und hohe Biegefestigkeiten) zahntechnisch herzustellen. Mit den bisherigen vollkeramischen Verfahren wird nur eine Bruchzähigkeit mit  $K_{Ic}$ -Werten von 3–6 erreicht. Aufgrund der Sprödigkeit und dem ungünstigen Ermüdungsverhalten von Keramiken benötigt man für mehrgliedrige Seitenzahnbrücken ein Material mit möglichst hohen Bruchzähigkeiten ( $K_{Ic}$ ) mit gleichzeitig hohen Biegefestigkeiten.

[0004] Das der Erfindung zugrunde liegende technische Problem wird gelöst durch einen vollkeramischen Zahnersatz mit einem Gerüst, das aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bezogen auf den Anteil an  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0–40 Vol% bezogen auf das Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abgestimmten Verblendkeramik.

[0005] Überraschenderweise ergab sich bei Verwendung von Mischungen von Cer-dotiertem Zirkonoxid zu Aluminiumoxid ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) eine Steigerung des  $K_{Ic}$ -Wertes unter Verwendung passender Infiltrationsgläser.

[0006] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße vollkeramische Zahnersatz 5,5–16 mol%  $\text{CeO}_2$  in  $\text{ZrO}_2$ .

[0007] Die Vorteile liegen hier in der Reproduzierbarkeit der Metastabilität der tetragonalen Phase des cerstabilisierten Zirkonoxides ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ).

[0008] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Gerüstmaterial, das aus einem Cerstabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bezogen auf den Anteil an  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut ist.

[0009] Das erfindungsgemäße Gerüstmaterial enthält vorzugsweise 5,5–16 mol%  $\text{CeO}_2$  in  $\text{ZrO}_2$ .

[0010] Vorteilhaft ist die leichte Bearbeitbarkeit des Gerüstmaterials vor dem Infiltrieren. Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminiumoxid) gewährleistet die Kompatibilität zu bisher existierenden Verblendkeramiken.

[0011] In einer Alternative geht das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Gerüsts in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz davon aus, dass das erfindungsgemäße Gerüstmaterial als dichtgesintertes Material formbarbearbeitet wird.

[0012] Der Vorteil ist hier die formtreue Bearbeitung. Ein aus diesem Material hergestellter vollkeramischer Zahnersatz hätte eine deutlich höhere Bruchzähigkeit ( $K_{Ic}$ ) als vergleichbare yttriumstabilisierte Zirkonoxide.

[0013] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Gerüsts in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz wird das erfindungsgemäße Gerüstmaterial zunächst porös gesintert

und danach formbearbeitet.

[0014] Die über die Zwischenstufe durch Reaktionsbinden in Abgrenzung zu einem Sinterprozess hergestellte poröse vollkeramische Gerüste haben den Vorteil der einfachen Maschinenbearbeitbarkeit oder des einfachen manuellen Modellierens unter Beibehaltung der Form und einer beschädigungsfreien Oberfläche. Diese Vorteile führen zu einer hohen Passgenauigkeit und einer verbesserten Biegefestigkeit des daraus hergestellten Zahnersatzes.

[0015] Hieran schließt sich dann eine Verfestigung durch Dichtsinterung oder Infiltration mit einem Infiltrationsglas an.

[0016] Durch Infiltration ergibt sich die formtreue Wiedergabe ohne Schädigung der Oberfläche.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Infiltrationsglas zur Infiltration des erfindungsgemäßen porösen Gerüsts enthaltend 15 bis 35 Gew.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 10–25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 10–25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5–20 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5–20 Gew.-%  $\text{CaO}$ , 0–10 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 0–10 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  und 0–15 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ .

[0018] Das erfindungsgemäße Infiltrationsglas enthält vorzugsweise weitere Metalloxide in einer Oxidationsstufe, die  $\text{ZrO}_2$  stabilisieren kann. Dazu gehören als Metalloxide insbesondere  $\text{MgO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Vorzugsweise sind bis zu 10 Gew.-%  $\text{MgO}$  und bis zu 10 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in dem erfindungsgemäßen Infiltrationsglas vorhanden.

[0019] Die Vorteile der Zugabe von  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Y}$  ist die Stabilisierung der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur und somit zu einer deutlichen Erhöhung des  $K_{Ic}$ -Wertes. Das Aufnahmevermögen des Glases von Ceroxid beeinflusst die Verspannung zwischen Glas und Matrix.

[0020] Das erfindungsgemäße Infiltrationsglas kann auch Pigmente enthalten.

[0021] Durch Zugabe von Pigmenten kann man von der rein weißen Farbe des Oxides in Richtung der natürlichen Zahnfarbe gehen.

[0022] Der Erfindung liegt als allgemeiner Gedanke die Verwendung von cer-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind, zugrunde.

[0023] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

## Beispiel 1

[0024] Ein Zirconia/Alumina Gemisch mit der Zusammensetzung 30,8 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 62,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Korngröße  $d_{50} = 2,7 \mu\text{m}$  und 6,7 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Korngröße  $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$  wird hergestellt. Das verwendete  $\text{ZrO}_2$  ist Ce-stabilisiert mit einem Anteil von 15,5 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ . Diese Pulvermischung wurde geformt und bei  $1180^\circ\text{C}$  gesintert. Die dabei entstehende Porosität liegt bei ca. 20 Vol%. Die Probe wird bei  $1150^\circ\text{C}$  mit einem Lanthanglas infiltriert. Das Lanthanglas enthält 3,95%  $\text{CeO}_2$ . Die resultierende Bruchzähigkeit beträgt  $7 \text{ MPam}^{1/2}$ .

## Beispiel 2

[0025] Ce-stab. pures  $\text{ZrO}_2$  (ca. 15,5 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ ) wurde gepresst und gesintert bei  $1500^\circ\text{C}$ .

[0026] Bruchzähigkeit lag bei  $> 11 \text{ MPam}^{1/2}$ .

## Beispiel 3

[0027] Ein Zirconia/Alumina Gemisch mit der Zusammensetzung 50 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Korngröße  $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$  der Mischung wird hergestellt. Das verwendete  $\text{ZrO}_2$  ist Ce-stabilisiert mit einem Anteil von

15,5 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ . Die Pulvermischung wird geformt und bei  $1180^\circ\text{C}$  gesintert. Die Probe wird bei  $1150^\circ\text{C}$  mit einem Lanthanglas infiltriert. Die resultierende Biegezugfestigkeit liegt bei 622 MPa. Der resultierende Wärmeausdehnungskoeffizient des infiltrierten Materials liegt bei  $7,9 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ .

#### Patentansprüche

1. Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst, das aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bezogen auf den Anteil an  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0–40 Vol% bezogen auf das Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abgestimmten Verblendkeramik. 10
2. Vollkeramischer Zahnersatz nach Anspruch 1, mit einem Anteil von 5,5–16 mol%  $\text{CeO}_2$  in  $\text{ZrO}_2$ .
3. Gerüstmaterial, das aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid ( $\text{Ce-ZrO}_2$ ) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bezogen auf den Anteil an  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut ist. 15
4. Gerüstmaterial nach Anspruch 3, mit einem Anteil von 5,5–16 mol%  $\text{CeO}_2$  in  $\text{ZrO}_2$ . 20
5. Verfahren zur Herstellung eines Gerüsts in einem vollkeramischen Zahnersatz nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 3 oder 4 als dichtgesintertes Material formbearbeitet wird. 25
6. Verfahren zur Herstellung eines Gerüsts in einem vollkeramischen Zahnersatz nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 3 oder 4 porös gesintert wird, danach formbearbeitet wird, gefolgt von einer Verfestigung durch Dichtsinterung oder Infiltration mit einem Infiltrationsglas. 30
7. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüsts enthaltend 15 bis 35 Gew.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 10–25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 10–25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5–20 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5–20 Gew.-%  $\text{CaO}$ , 0–10 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 0–10 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  und 0–15 Gew.-%  $\text{CeO}_2$ . 35
8. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüsts nach Anspruch 7, enthaltend weitere Metalloxide in einer Oxidationsstufe zur Stabilisierung des  $\text{ZrO}_2$ .
9. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüsts gemäß Anspruch 8, enthaltend 0–10 Gew.-%  $\text{MgO}$  und/oder 0–10 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . 40
10. Infiltrationsglas nach einem der Ansprüche 7 bis 9, enthaltend Pigmente.
11. Verwendung von cer-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind. 45

55

60

65

- Leerseite -